

X 1-3

VS 448860

P. 3, 34 - P. 4, 8

L. 1, 3-8, 9

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

PP, hat na mit
0 075 132
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82107853.2

(51) Int. Cl.³: **H 01 M 10/52, H 01 M 6/14,**
H 01 M 4/62, H 01 M 2/08

(22) Anmeldetag: 26.08.82

(30) Priorität: 15.09.81 DE 3136578

(71) Anmelder: **VARTA Batterie Aktiengesellschaft, Am**
Leineufer 51, D-3000 Hannover 21 (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.03.83
Patentblatt 83/13

(72) Erfinder: **von Alpen, Ulrich, Dr., Im Kastanienhain 5,**
D-6246 Schlossborn (DE)
Erfinder: **Nijhawan, Subash Chander, Dr., Im Sand 23,**
D-6242 Kronberg (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB LI**

(74) Vertreter: **Kaiser, Dieter Ralf, Dipl.-Ing.,**
Gundelhardtstrasse 72, D-6233 Kelkheim/Ts. (DE)

(54) **Galvanisches Element mit integriertem Getter.**

(57) Wasserfreie Alkalizellen, insbesondere mit Li-Anoden, werden vor Oxidation oder Karbonatisierung durch eindiffundierende Feuchtigkeit wirksam geschützt, indem man sie mit einem Gettermaterial von hohem spezifischen Adsorptionsvermögen gegenüber Gasen ausstattet. Hierzu sind vorzugsweise Molekularsiebe vom Typ der Zeolithe, eines hochaktiven Aluminiumoxids oder eines Silicagels geeignet. Für die Unterbringung des Getters kommen der poröse Separator oder die feste Kathodensubstanz, gegebenenfalls auch der Festkörperelektrolyt, als Einlagerungsmedien infrage. Ferner kann das Gettermaterial mit dem Kunststoff einer konventionellen Gehäuse-Dichtung ein extrudier- bzw. spritzfähiges Compound-Polymer bilden, welches bereits im Dichtungsbereich als Wasserdampfsperre fungiert.

EP 0 075 132 A1

VARTA Batterie Aktiengesellschaft
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Galvanisches Element mit integriertem Getter.

1 Die Erfindung betrifft ein galvanisches Element mit einer festen
negativen Alkalimetall-Elektrode, einem wasserfreien Elektro-
lyten und einer festen positiven Elektrode in einem abgedich-
teten Metallgehäuse.

5

Unter den Elementen, die dem vorstehenden Gattungsbegriff zu-
geordnet werden können, sind insbesondere alle bei Raumtempera-
tur arbeitenden Lithiumzellen vertreten, die aufgrund ihres
hohen Energieinhalts in Verbindung mit zahlreichen neuen Ka-
thodendepolarisatoren z.Z. wegweisend für die Weiterentwick-
10 lung elektrochemischer Stromquellen sind. Die Reaktionsfreu-
digkeit der Alkalimetalle allgemein läßt allerdings nur die
Verwendung nichtwässriger Elektrolytsysteme zu. Zu den schon
länger gebräuchlichen Flüssigelektrolyten auf Basis organischer
15 Lösungsmittel haben sich neuerdings auch einige Festkörper-
elektrolyte bei den Alkalizellen hinzugesellt, die sich durch
das Charakteristikum einer guten Li^+ - bzw. Na^+ - Ionenleitfä-
higkeit bereits bei Raumtemperatur auszeichnen. Die leichte
Herstellbarkeit elektrochemischer Festkörperzellen mit aus-
20 schließlich festen aktiven Bestandteilen in Sandwich-Anordnung
hat auch deren Miniaturisierung für wichtige Anwendungsgebiete,
z.B. in elektronischen Armbanduhren, außerordentlich begünstigt.

Eine besondere Gefahr bleibt mit dem Betrieb von Alkalizellen
25 naturgemäß immer verbunden: ihre Anfälligkeit gegen eindringen-
den Luftsauerstoff, CO_2 oder sogar eindiffundierendes Wasser.
Indem nämlich das Alkalimetall mit den Gasen zum Oxid, Oxid-
hydrat oder Karbonat reagiert, passiviert die Zelle, ihr Innen-
30 widerstand wird hochohmig, und die Strombelastbarkeit geht

1 zurück. Außerdem verliert die Alkalimetallelektrode an Kapazität.

5 Eine wirksame Abhilfe ließ sich bisher nur mit Hilfe spezieller Glas-Metall-Abdichtungen am Zellengehäuse oder mit Keramik-Metalldurchführungen schaffen. Diese sind jedoch technisch aufwendig und teuer.

10 Gewöhnlich sind die Teile von Metallgehäusen, beispielsweise bei Knopfzellen, mit einem thermoplastischen Kunststoffmaterial wie Polyäthylen oder Polypropylen abgedichtet. Dieses besitzt eine so hohe Eigenporosität, daß eine Durchdringung (Permeation) von Gasen oder Dämpfen über längere Zeiträume nicht auszuschließen ist.

15 Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein galvanisches Element nach dem eingangs beschriebenen Gattungsbegriff anzugeben, welches vor der Gefahr einer Korrosion der Alkalimetallelektrode insbesondere durch von außen eindringende Feuchtigkeit geschützt ist.

20 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß es mit einem gasadsorbierenden Gettermaterial von hoher spezifischer Oberfläche versehen ist.

25 Die erfindungsgemäße Maßnahme geht aus von dem Befund, daß an sich bekannte, wegen ihres hohen Adsorptionsvermögens gegenüber Gasen zum sogenannten "Gettern" benutzte Substanzen bis zu etwa 40% ihres Eigengewichts an Wasser aufnehmen können und dabei ihr Volumen vergrößern. Bei engporigen Adsorbentien lassen sich heute gezielt spezifische Oberflächen bis 750 m²/g erreichen. Als Gettermaterial mit den erwünschten Eigenschaften kommen vorzugsweise Silicagel, aktivierte Tonerde oder die zur Klasse der sog. Alumosilicate zählenden Zeolithe in Betracht. Letztere zeichnen sich in besonderem Maße durch

30 die Eigenschaft aus, in Hohlkanälen ihres Kristallgitters,

35

- 1 die parallel zu den Silikatketten verlaufen, Wassermoleküle einzulagern und diese durch Erhitzen wieder abzugeben. Bei den "Molekularsieben" macht man von diesem Verhalten Gebrauch.
- 5 Die genannten Adsorbentien sind gegenüber den in Alkalizellen eingesetzten aktiven Substanzen einschließlich deren Elektrolyte chemisch indifferent.

10 Mit besonderem Vorteil wird daher erfindungsgemäß das Gettermaterial in die Aktivmasse der positiven Elektrode eingebettet, wenn der wasserfreie Elektrolyt aus einer Flüssigkeit besteht. Bevorzugte Elektrolyte sind in diesem Falle Lösungen eines Alkalisalzes wie LiClO_4 , LiAsF_6 oder LiAlCl_4 in organischen Lösungsmitteln wie Propylencarbonat, Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran usw., auch in geeigneten Mischungen derselben.

20 Unter den einsetzbaren reduzierbaren Substanzen der positiven Elektrode lassen sich solche wie Bi_2O_3 , FeS_2 oder BiPbO_n , die mit Li 1,5 Volt-Zellen ergeben, unterscheiden von anderen wie z.B. MnO_2 oder CF_6 , welche mit Li 3 Volt-Systeme liefern.

25 Statt in der positiven Elektrode kann das Gettermaterial ebenso innerhalb des bei Zellen mit Flüssigelektrolyten stets vorhandenen Separators angeordnet sein. Liegt eine Festkörperzelle mit einem Festkörperelektrolyten vor, der beispielsweise aus ionenleitendem Li_3N , LiI , Na- β -Alumina oder einem Mischkristall des quaternären Systems $\text{N}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, etwa einer Verbindung $\text{Na}_{2,94}\text{Zr}_{1,54}\text{Si}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{10,53}$, besteht, bietet sich erfindungsgemäß auch die Unterbringung des Gettermaterials innerhalb dieses Festkörperelektrolyten bzw. Festelektrolytseparators an. Der Getter wird dann dem gepulverten Elektrolytmaterial untergemischt und mit diesem verpreßt.

35 Eine weitere besonders bevorzugte Maßnahme gemäß der Erfindung macht von der Möglichkeit Gebrauch, einen thermoplastischen

- 1 Kunststoff wie Polypropylen auch zusammen mit Zusätzen zu extrudieren. Anstelle bekannter Zusätze wie Kohlefasern oder Glasfasern wird nun erfindungsgemäß einem als Dichtungsmaterial bestimmten Polypropylen oder sonstigem infrage kommenden Polymer ein Gettermaterial in bestimmter Menge zugesetzt, so daß
- 5 sich nach Extrudieren ein Compound-Polymer ergibt. Dieses wird dann mit entsprechender Form in die Verschlußöffnung des Zellengehäuses eingelegt oder als Dichtung umspritzt.
- 10 Von außen herandiffundierender Wasserdampf wird nun von dem Adsorbens eingefangen, das Gettermaterial quillt und verdichtet die von den Adsorbenspartikeln durchsetzte Kunststoffzone. Das einmal in den Getter eingelagerte Wasser bleibt irreversibel an diesen gebunden, da zu seiner Freisetzung Temperaturen
- 15 erforderlich sind, die beim Betrieb der Zelle nicht auftreten, und als Folge der Kunststoffverdichtung wird die Wasserdiffusion insgesamt gehemmt. Das Compound-Polymer gemäß der Erfindung stellt somit ein selbstdichtendes Medium dar und ist gerade bei herrschender hoher Luftfeuchte besonders wirksam.
- 20 Als negatives Elektrodenmaterial in dem erfindungsgemäßen galvanischen Element wird vorzugsweise Lithium verwendet. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, den Getter der negativen Elektrode zuzuordnen.

VARTA Batterie Aktiengesellschaft
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Patentansprüche

1. 1. Galvanisches Element mit einer festen negativen Alkalimetall-Elektrode, einem wasserfreien Elektrolyten und einer festen positiven Elektrode in einem abgedichteten Metallgehäuse, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem gasadsorbierenden
5 Gettermaterial von hoher spezifischer Oberfläche versehen ist.
2. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gettermaterial ein Molekularsieb vom Typ der Zeolithe
10 (Alumosilicate), eines hochaktiven Aluminiumoxids oder eines Silicagels ist.
3. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserfreie Elektrolyt die Lösung eines
15 Alkalimetallsalzes in einem organischen Lösungsmittel oder Gemisch aus mehreren organischen Lösungsmitteln ist.
4. Galvanisches Element nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserfreie Elektrolyt ein Fest-
20 körperelektrolyt ist, welcher vorzugsweise aus Li_3N , LiJ , $\text{Na-}\beta\text{-Alumina}$ oder einem Mischkristall des quaternären Systems $\text{N}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ besteht.
5. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
25 durch gekennzeichnet, daß das Gettermaterial in die Aktivmasse der positiven Elektrode eingebettet ist.

- 1 6. Galvanisches Element nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß das Gettermaterial innerhalb des Separators angeordnet
ist.
- 5 7. Galvanisches Element nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß das Gettermaterial dem Festkörperelektrolyten beigemischt
ist.
- 10 8. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, daß das Gettermaterial Bestandteil einer
Dichtungsmasse aus Kunststoff ist.
- 15 9. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 8, da-
durch gekennzeichnet, daß die negative Elektrode eine Li-
Elektrode ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0075132
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 7853

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
X	FR-A-2 142 000 (P.R. MALLORY) * Seite 1, Zeilen 36-40; Seite 2; Seite 3, Zeilen 1-16 *	1,2,4,7,9	H 01 M 10/52 H 01 M 6/14 H 01 M 4/62 H 01 M 2/08
X	US-A-3 864 168 (JOHN E. CASEY) * Zusammenfassung; Spalte 3, Zeilen 17-60; Spalte 4, Zeilen 12-28 *	1-3,5,9	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, 1975, Seite 276, Nr. 118588q, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 75 33419 (FUJI ELECTROCHEMICAL CO., LTD.) 31.03.1975 * Zusammenfassung *	1,3,5,6,9	
Y	NAVY TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, Band 5, Nr. 5, Mai 1980, Seiten 17-19, Navy Case No. 63814 F.G. HOLT: "Hydrogen and water getter for use in sealed, oxygen-containing environments with batteries" * Seite 17, Zusammenfassung; Seite 18 *	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
			H 01 M 10/52 H 01 M 6/14 H 01 M 4/62 H 01 M 2/08
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-12-1982	Prüfer DE VOS L.A.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503, 03.82



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0075132
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 7853

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Y	FR-A-2 433 242 (THE SOUTH AFRICAN INVENTIONS DEVELOPMENT CORP.) * Seite 2, Zeilen 12-34; Seite 3, Zeilen 1,2; Seite 4, Zeilen 10-34 *	1-5	
A	--- US-A-3 186 875 (DONALD C. FREEMAN)		
A	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 5, Nr. 86(E-60)(758), 5. Juni 1981 & JP - A - 56 32667 (HITACHI MAXELL K.K.) 02.04.1981 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-12-1982	Prüfer DE VOS L.A.R.
<p>EPA Form 1503, 03.82</p> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : mündliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

THIS PAGE BLANK (USPIC)